

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-256749

(43)公開日 平成5年(1993)10月5日

(51)Int.Cl.
G 0 1 N 1/28
// G 0 1 N 23/223

識別記号 庁内整理番号
S 8105-2 J
7172-2 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数10(全 7 頁)

(21)出願番号

特願平4-88144

(22)出願日

平成4年(1992)3月12日

(71)出願人 390039619

株式会社ピュアレックス

神奈川県横浜市港北区新羽町735番地

(71)出願人 591285686

有限会社ユーエムエス

神奈川県横浜市緑区美しが丘3-15-2

(72)発明者 村岡 久志

神奈川県横浜市緑区美しが丘3-15-2

(72)発明者 上羽 正信

神奈川県川崎市多摩区南生田1-29-19

(72)発明者 河合 一男

神奈川県横浜市鶴見区下末吉5-28-3

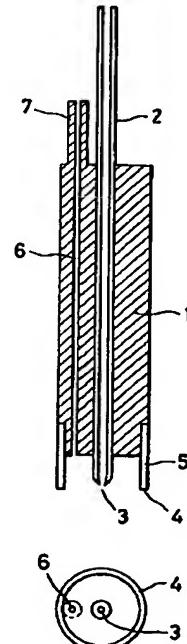
(74)代理人 弁理士 岩見谷 周志

(54)【発明の名称】 分析前処理器具及び該器具を用いた前処理方法

(57)【要約】

【構成】 分析試料液の液滴を保持する端部を備えた細管2と、該細管の液滴保持用端部3を取り囲むように設けられた外管5とを有しており、前記細管2の他端部には、分析試料液を吸引及び吐出するための機構が連結され、前記外管5には、その内部空気を吸引もしくは減圧するための機構が連結されていることを特徴とする。

【効果】 分析試料液を濃縮して分析試料液乾燥板の指定位置に、直径2~3mmの乾固を行いうことができ、十分に全反射蛍光X線分析の試料を調製することができる。



1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分析試料液の液滴を保持することのできる端部を備えた細管と、該細管の前記端部を取り囲むように設けられた分析試料液の液滴を保持することのできる端部を備えた外管とを有しており、前記細管の他端部には、分析試料液を吸引及び吐出するための機構が連結され、前記外管には、その内部雰囲気を吸引もしくは減圧するための機構が連結されていることを特徴とする分析前処理器具。

【請求項2】 前記細管及び外管は、疎水性合成樹脂で形成されている請求項1に記載の分析前処理器具。

【請求項3】 前記外管の外側に、さらにこれを取り囲むように第2の外管が設けられている請求項1に記載の分析前処理器具。

【請求項4】 請求項1の分析前処理器具を使用して前記細管に予め分析試料液を吸引させ、

該細管の端部を、一定の温度に加熱された疎水性分析試料液乾燥板上に近接させて前記細管から試料液の吐出を徐々に行い、吐出された試料液滴が該細管の端部に接し且つ一定の直径以上に広がらないように該液滴の蒸発を行うとともに、

蒸発物質を外管に接続された排気機構により吸引除去し、前記乾燥板上の指定領域内に分析試料液の濃縮乾固を行う、ことを特徴とする分析前処理方法。

【請求項5】 前記分析前処理器具として、外管のさらに外側にこれを取り囲むように第2の外管が設けられている器具を使用し、蒸発物質の排気と同時に、第2の外管から雰囲気を供給する請求項4に記載の分析前処理方法。

【請求項6】 請求項1の分析前処理器具、該分析前処理器具を保持するアーム、該アームを移動させるための機構、分析試料液の乾燥を行うための乾燥板、前記アームに保持された分析前処理器具の端部が乾燥板の所定の位置に設定されるように該乾燥板の位置移動を行うための駆動機構、及び前記アームに保持された分析前処理器具の端部に対応して前記乾燥板の反対側に設けられた加熱機構を備えていることを特徴とする分析前処理装置。

【請求項7】 分析試料液を吸引あるいは吐出する端部を備えた細管と、該細管の前記端部を取り囲むように設けられた分析試料液の液滴を保持する端部を備えた外管とを有する分析前処理器具を使用し、

前記細管中に分析面不純物を溶解捕集するための液を吸引しておき、

前記外管の端部が疎水性分析面に近接するように前処理器具を位置せしめ、

前記細管から液を吐出させて外管内の疎水性分析面上に前記液滴を形成させ、

上記液滴が外管内からはみでないように、必要により外管内を僅かに減圧しつつ、該前処理器具を移動させて該液滴を疎水性分析面上を走査することにより、疎水性分

10

20

30

40

50

析面上の不純物を液滴中に捕集することを特徴とする分析前処理方法。

【請求項8】 前記分析前処理器具として、外管のさらに外側にこれを取り囲むように第2の外管が設けられている器具を使用し、第2の外管を介して排気を行う請求項7に記載の分析前処理方法。

【請求項9】 請求項7に記載の不純物の液滴中への捕集終了後、該液滴を細管中に吸引し、これを液滴乾燥域に移動せしめて乾固を行う分析前処理方法。

【請求項10】 分析試料液を吸引あるいは吐出する端部を備えた細管と、該細管の前記端部を取り囲むように設けられた分析試料液の液滴を保持する端部を備えた外管とを有する分析前処理器具、及び該分析器具の外管端部が被分析ウェーハ表面に常に近接して移動し、且つ所定の分析領域の全面が走査されるロボット機構より成ることを特徴とする分析前処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、超微量の不純物の分析を行うための前処理器具及び該器具を用いた前処理方法に関する。

【0002】

【従来技術】 分析前処理として液中の分析対象物質を濃縮する方法としては、液を蒸発皿上で蒸発乾固する方法が一般的である。この場合、凹面（蒸発皿面）に広く乾固した対象物質を高感度で定量する適当な方法がないので、通常、該乾固物質を微量の溶解液で再溶解し、液体試料用の分析機器、例えばICP質量分析装置や液体クロマトグラフ等で分析が行われる。

【0003】 最近になって、平板状表面の局部的領域を高感度で分析する全反射蛍光X線分析法が開発されている。この分析法において、液状試料を分析対象とする場合、この液滴を高純度の石英ガラス表面や高純度シリコン単結晶ウェーハ表面に滴下し、これを蒸発乾固させ、平面上の局部に濃縮させる前処理が行われている。

【0004】 一方、シリコンウェーハ等の表面の金属不純物を濃縮して、微量（即ち $100\mu\text{リットル}$ 程度）の液に捕集する前処理方法としては、気相分解装置の中で該ウェーハ等をHF蒸気で処理した後、酸の液滴を表面張力によりフッ素樹脂保持具に保持させ、この液滴を走査装置によって前記ウェーハの中心から周辺まで渦巻き状に走査した後、該保持具を受皿に移動させ、金属不純物を捕集した液を回収する方法が知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 全反射蛍光X線分析法では、X線の照射量が均一な部分で且つ蛍光X線検出器の窓の中心の直下に液滴試料の乾固部がなければならぬ。通常の装置では、平坦な基板表面での不純物乾固領域は大きくとも $5\sim6\text{mm}\phi$ 以内で、しかもその位置

（番地）が正確に認識されなければならない。

【0006】超高純度のHF溶液中に放射性同位元素⁵⁹Feを1 ppb程度溶解させ、あらかじめHFの蒸気を吹きつけて疏水化したシリコンウェーハ基板上に20μリットルの液を滴下すると、基板上には直径4～5mmの液滴ができる。これを徐々に乾固させ、オートラジオグラフで⁵⁹Feの乾固状態を調べると、乾固が始まる前の液滴の直径とほぼ同じ位の大きさまで⁵⁹Feが存在していることが認められる。

【0007】このような微量不純物の場合、蒸発した液自体の純度が高いので、基板上で乾固の跡をみることができない。しかも液滴の蒸発の初期の段階で液滴がかなり移動することがあり、乾固部が必ずしも液の滴下位置と同じではない。これは測定にあたって好ましいことではない。乾固位置の把握が正確にできないとすると、基板上の液滴はなるべく小さい方が望ましいが、例えば液滴の直径を3mmにしようとする、滴下液量は5μリットル程度となる。分析装置の検出感度は変わらないので、滴下液量を減らすことは液の分析感度が低下することになる。

【0008】従って本発明の第1の目的は、数百μリットルの量の分析試料液を、乾燥基板上の指定された位置に正確に且つ2～3mm以下の小面積で乾固させることのできる分析前処理器具及び前処理方法を提供することにある。また半導体分野においては、シリコンウェーハ表面の不純物を液滴に移行させ、この液を分析する方法が重要となっており、本発明においては、上記前処理器具を用いてその移行操作を行う方法及びその操作に必要な装置を提供することを第2の目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、分析試料液の液滴を保持することのできる端部を備えた細管と、該細管の前記端部を取り囲むように設けられた分析試料液の液滴を保持することのできる端部を備えた外管とを有しており、前記細管の他端部には、分析試料液を吸引及び吐出するための機構が連結され、前記外管には、その内部雰囲気を吸引もしくは減圧するための機構が連結されていることを特徴とする分析前処理器具が提供される。

【0010】上記細管、外管等は、疎水性の合成樹脂、例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、4フッ化エチレンバーフルオロアルコキシエチレン(PFA)、商品名テフロンAF等のフッ素系樹脂から成っていることが好ましく、また外管のさらに外側に第2の外管を設けることもできる。

【0011】また本発明によれば、前記分析前処理器具を使用して前記細管に予め分析試料液を吸引させ、該細管の端部を、一定の温度に加熱された疎水性分析試料液乾燥板上に近接させて前記細管から試料液の吐出を徐々に行い、吐出された試料液滴が該細管の端部に接し且つ一定の直径以上に広がらないように該液滴の蒸発を行う

とともに、蒸発物質を外管に接続された排気機構により吸引除去し、前記乾燥板上の指定領域内に分析試料液の濃縮乾固を行うことを特徴とする分析前処理方法が提供される。

【0012】疎水性分析試料液乾燥板としては、HFに浸漬したシリコンウェーハ、有機強アルカリと界面活性剤の水溶液で加熱超音波処理したシリコンウェーハ、商品名テフロンAFをごく薄くコートしたシリコンウェーハ等が有用である。

【0013】前記分析前処理器具として、外管のさらに外側にこれを取り囲むように第2の外管が設けられている器具を使用することもでき、この場合には、蒸発物質の排気と同時に、第2の外管から雰囲気を供給することができる。

【0014】本発明によれば、上記の分析前処理方法を実施するための装置として、前記分析前処理器具、該分析前処理器具を保持するアーム、該アームを移動させるための機構、分析試料液の乾燥を行うための乾燥板、前記アームに保持された分析前処理器具の端部が乾燥板の所定の位置に設定されるように該乾燥板の位置移動を行うための駆動機構、及び前記アームに保持された分析前処理器具の端部に対応して前記乾燥板の反対側に設けられた加熱機構を備えていることを特徴とする分析前処理装置が提供される。

【0015】本発明によれば更に、シリコンウェーハ等の疎水性分析面に付着した不純物を捕集する方法として、分析試料液を吸引あるいは吐出する端部を備えた細管と、該細管の前記端部を取り囲むように設けられた分析試料液の液滴を保持する端部を備えた外管とを有する分析前処理器具を使用し、前記細管中に分析面不純物を溶解捕集するための液を吸引しておき、前記外管の端部が疎水性分析面に近接するように前処理器具を位置せしめ、前記細管から液を吐出させて外管内の疎水性分析面上に前記液滴を形成させ、上記液滴が外管内からはみでないように、必要により外管内を僅かに減圧しつつ、該前処理器具を移動させて該液滴を疎水性分析面上を走査することにより、疎水性分析面上の不純物を液滴中に捕集することを特徴とする分析前処理方法が提供される。

【0016】上記の前処理方法においても、分析前処理器具として、外管のさらに外側にこれを取り囲むように第2の外管が設けられている器具を使用することができる。また前記液滴の走査のための分析前処理器具の移動を、ロボット機構により行うことができる。

【0017】本発明によれば、上記の方法により、不純物の液滴中への捕集が終了した後、該液滴を細管中に吸引し、これを液滴乾燥域に移動せしめて乾固を行う分析前処理方法が提供される。

【0018】

【実施例】本発明を、以下、添付図面に示す具体例に基づいて詳細に説明する。

【0019】実施例1

本発明の二重管構造の分析前処理器具を示す図1において、この分析前処理器具は、基本的にいって、PTFE製の円柱状の支持体1と、該支持体1の中心を貫通して伸びているPFA製の細管2と、該細管2とほぼ平行に支持体1に形成されている長孔6と、該支持体1の下端部に、細管2の先端を囲むように設けられている商品名テフロンAFなる透明なフッ素樹脂製の外管5（内径：約10mm）とから成っている。

【0020】細管2の先端部3は、内径が約0.1mm程度に絞られており、その先端部3とほぼ同一平面上に外管5の先端部4が位置するように構成されている。また長孔6の上端部には、排気用チューブを接続するための突出管部7が形成されている。なお、外管5は、その厚みを十分に薄くして細管2の先端部3が見えるようにしたPFA管であってもよい。

【0021】上記の分析前処理器具を用いて、分析試料液を濃縮しつつ且つ分析試料液乾燥板の特定の位置に直径2mm以内の乾固部を作る場合の使用方法を説明する。尚、分析試料液中の分析対象が乾固部にどの程度移行するかを、RIトレーサ法で確認するために、⁵⁹Feで標識したFe 0.01ppbのHF 10%溶液を用意した。また分析試料液乾燥板としては、HFに浸漬して表面を疎水化したシリコンウェーハを用いた。

【0022】図2には、上記分析試料液の乾燥に用いる液滴乾燥装置を示す。即ち、乾燥用ウェーハ8が石英ガラス板10上にノブ11により正確に位置決めされて保持される。この石英ガラス板10は、XYステージ9によって水平方向に可動であり、指定された位置で位置固定される。石英ガラス板10の下方には、加熱用ハロゲンランプ12が配置される。このハロゲンランプ12は、内部が通気空冷できる石英容器13に納められている。

【0023】また石英ガラス板10の上方には、前述した本発明の分析前処理器具が配置される。該前処理器具においては、支持体1にアーム14が接続され、上下動、回転及びスライド等により、その位置を自在に調整できるようになっている。さらに、細管2にはディスペンサー15が連結され、突出管部7には、超純水による水流ポンプ等の排気機構16が連結されている。

【0024】まず、アーム14の動作により、前処理器具の細管2の先端部3が所定の洗浄槽に移され、必要に応じて薬液処理が行われ、水洗される。次に細管2の先端部3のみが試料槽に入り、ディスペンサー15を逆に動作させて、試料液200μリットルを正確に細管2に吸い込ませる。また、ステージ9を動作して、ウェーハ8を指定の位置に設定し、ランプ12により該ウェーハ8を90~95°Cの温度に加熱しておく。

【0025】さらに試料液を吸い込んだ細管2を、その先端部3が前記ウェーハ8上の指定位置に位置するように、アーム14を動作させて前処理器具を移動させる。こ

10

20

30

40

50

こで、細管2の先端部3がウェーハ8に対して一定の間隔となるまで降下した時、排気機構16の動作が開始し、ディスペンサーを働かせて徐々に試料液の吐出が行われ、細管2の先端部3とウェーハ8との間に小液滴が作られる。尚、この小液滴の位置が指定された位置となるように、予めXYステージ9が調整されてある。液滴の位置精度は、XYステージ9の精度で決まるが、通常、±0.1mm程度であり、分析装置に必要な位置精度は十分に得られる。尚、乾燥板を加熱装置上で均一に加熱される位置に配置し、支持体1、即ち細管2の先端部3がXYステージ9で乾燥板の指定の位置に移動する構造であってもよい。

【0026】この液滴の直径は、前記液の吐出速度と加熱による液の蒸発速度に依存する。従って、吐出速度とランプ12のランプ電圧とを適当に調整することにより、吐出速度と蒸発速度とは平衡に達し、液の直径は略一定になる。例えば、前記表面温度（90~95°C）において吐出速度を10μリットル/分とした時、液滴の直径は略2mmとなり、そのまま乾固した。

【0027】従来のように、1滴での乾固であれば、1~2μリットル程度の容量の試料液でないと、乾固体面積を2mm²にすることはできない。これに対して本発明によれば、従来に比して遙に大きな液量の試料液を乾燥板の予め設定した位置に微小面積で乾固できるようになったことが理解される。

【0028】上記において、乾固部の放射能量は、当初の200μリットル試料液の97%であり、3%が飛散したものと思われる。この回収率は、通常の微量不純物を分析する場合では十分に許されるものである。従って、装置や環境からの汚染を防ぐことができれば、分析の感度を大幅に挙げることができ、前記前処理器具を用いた本発明の前処理方法は極めて有効な方法である。

【0029】尚、比較のために、前記前処理器具において、外管5を取り外して全く同様の実験を行ない、ウェーハ8の全面のオートラジオグラフを行ったところ、かなり広い範囲に⁵⁹Feが飛散し、汚染していることが分かった。さらに、外管5を取り付けて同様の実験を再度行ったが、外管5の外側のウェーハ部分に⁵⁹Feの汚染は見られなかった。本発明の2重管構造の前処理器具を使用すれば、乾燥板上の複数の番地に、分析用の乾固部を形成することができ、効率のよい分析を行うことが可能となる。

【0030】実施例2

図3に本発明の3重構造の前処理器具を示す。この前処理器具においては、前記図1の前処理器具と同様、支持体1に、細管2、長孔6及び外管5が設けられているとともに、さらに外管5を取り囲むように、第2の外管17が設けられている。この第2の外管17と第1の外管5との間の空間は、上方の両外管を連結する部分を貫通した長孔16に連通しており、この長孔16の上部には、雰囲気

供給用のチューブ(図示せず)と連結するための突起管19が形成されている。また第2の外管17の下端部18は、第1の外管5の下端部よりも若干短くなっている。前記細管2の下端部3及び外管5の下端部が、第2の外管17の下端部18よりも外方に突出するようになっている。尚、かかる第2の外管17も疎水性の合成樹脂で構成され、例えば支持体1と一緒に形成される。

【0031】この図3の3重管構造の前処理器具を、図2と同様にアームに取付け、実施例1と同様に実験を行った。この場合、長孔6からの排気と同時に、長孔16を介して、約80°Cに加熱した高純度の無塵窒素ガスを、排気量にバランスさせて供給した。

【0032】細管2の末端3に形成される液滴はさらに小さく制御され、乾固域を1~1.5mmφとすることができた。⁶³Feの乾固部での回収率は91%となりやや飛散が多くなったが、分析値への要求が1桁でもよい場合は十分にこの方法を適用できる。超微量の分析に対して、一般的な高感度分析機器はこの程度の精度であるから、かかる3重管構造の前処理器具を利用した濃縮処理方法は、おむね実用に供することが可能である。

【0033】実施例3

図1の2重管構造の前処理器具装置において、外管5は疎水性であるから、その端部で水性液滴を保持しながら、疎水性表面上を移動させることができる。ウェーハ表面上に、そこに付着した不純物を溶解しつつ分析試料液滴を作成する方法を、本実施例で説明する。

【0034】ウェーハ表面の不純物をどの程度液滴中に捕集できるかを調べるために、実施例1と同様に、放射性同位元素によるトレーサ技術を用いた。シリコン表面にHF系の薬液から還元性物質の共存で付着したCuは、気相分解法に後続するHF液滴による捕集では非常に回収率が悪い。しかもその回収は再現性も悪い。そこでこの実施例では、このようにしてシリコンウェーハの鏡面側だけに付着させた回収が困難であった⁶⁴Cuの液滴捕集を、本発明の分析前処理器具を用いる処理方法で試みた。

【0035】図4に示す通り、皿状容器21にウェーハ20を水平に保持固定し、図1に示す前処理器具の外管5の端部4が上記ウェーハ20の表面に接し、この状態で該器具を自由に走査できるように、前処理器具の支持体1を所定のロボット機構のアーム22に把持させる。

【0036】先ず、前記アーム22の動作により、実施例1と同様に、細管2の先端部3の洗浄を行い、次いでウェーハ表面不純物溶解液の薬液槽に、細管2の先端部3のみを入れ、ディスペンサー15を逆に作用させて100~200μリットルの液を吸い込ませる。尚、上記溶解液としては、⁶⁴Cuを溶解させるために、硝酸:水が1:1容の水溶液にHFを3%加えたものを使用した。

【0037】さらに前記アーム22を動作させて、ウェーハ20上の所定の分析領域に、図4の状態となるように前

処理器具を移し、ディスペンサー15を早く動作させて外管5の内部に前記酸液を吐出させる。この場合、表面張力によって、液滴は外管5の外部にはみださない。同時に、外管5の内部に通ずる排気機構16をバルブ23でカットし、別に接続してあるディスペンサー15'をごく僅かに吸引させて外管5内を僅かに減圧する。

【0038】この状態でロボット機構により、前記アーム22を介して、前処理器具を走査させることにより、液滴をウェーハ20上で走査せしめる。この場合、ウェーハ20上の液滴の走査は、所謂一筆書きとなるよう行われる。また、例えばオリフラに平行からスタートして七曲り方式の往復走査でウェーハ半分の不純物捕集を行うこともできる。

【0039】上記液滴を一定速度で移動させることにより、ウェーハ上の全面走査を15分かけて終了した。放射能測定値の比較により、ウェーハ上の⁶⁴Cuの82%が液滴中に捕集された。これは、HFのみを単に走査させた場合に比して、約2倍の値である。尚、本発明は、支持体1の位置を固定し、皿上容器21をロボット機構で動かしても相対的には上記装置と同一となる。

【0040】実施例4

実施例3に比して、さらに⁶⁴Cuの回収率を高くするためには、硝酸の濃度を60重量%近くまで高くすることが必要である。しかし、HFを含んでいる場合、還元性の不純物に該液が接触すると酸化性ガスを発生し、これが液滴を保持しているシリコン表面を変質・親水性化させ、この変質面が液を捕捉するため、回収し得る液滴量が減少する。

【0041】そこで、図3で示されている実施例2で用いた3重管構造の前処理器具を使用し、実施例3と同様のウェーハで、硝酸55%、フッ酸2%の水溶液を用いて、同様の走査を行った。その結果、液滴がウェーハ上面に残存することなく走査が完了し、放射能測定値の比較により、ウェーハ上の⁶⁴Cuの93%が液滴中に捕集された。これにより、3重管構造の前処理器具の有用性が理解される。

【0042】実施例5

実施例4のウェーハを用いて同様の走査を行った後、直ちにディスペンサー15を逆に作用させて液滴の全てを細管2内に吸い込ませた。この3重管構造の前処理器具を、実施例1のXYステージの上のアーム14に付け替え、実施例1と同様に液滴の乾固を指定位置で行った。形成された液滴は、約2.5mmの大きさであり、乾固後の放射能測定値から、ウェーハ上の⁶⁴Cuの90%が乾固されていることが認められた。この結果から、ただ1個の前処理器具の使用により、ウェーハ上の不純物を濃縮して乾燥板上の指定位置の小面積に、十分の精度で分析試料を乾固することができる事が了解される。

【0043】

【発明の効果】本発明の分析用前処理器具によれば、分

析試料液を濃縮して分析試料液乾燥板の指定位置に、直徑2~3mmの乾固を行うことができ、十分に全反射蛍光X線分析の試料を調製することができる。さらにこの前処理器具を3重管構造とすることにより、より小さな面積での乾固が可能となり、すでに広く使用されているが検出感度の劣るオージェ分光分析やX線光電子分光分析のような表面分析計でも有効な情報を得ることができる濃縮が可能となる。また本発明によれば、上記前処理器具と同じ器具を用いて、シリコンウェーハ表面の不純物を捕集濃縮することが可能となり、この捕集処理を、上記プロセスに連続させることにより、固体表面の機器分*

*析をより有効に行うことが可能となった。

【図面の簡単な説明】

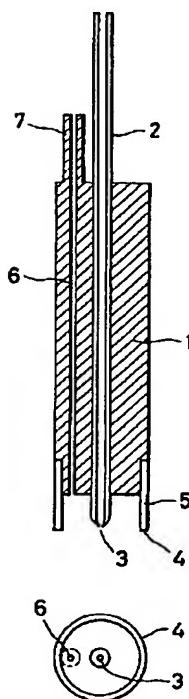
【図1】2重管構造の本発明の分析前処理器具を示す図。

【図2】図1の分析前処理器具を用いた分析前処理装置の全体の構成を簡単に示す図。

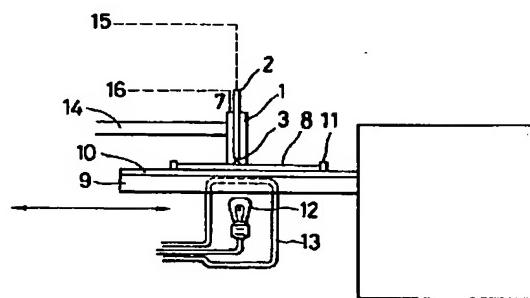
【図3】3重管構造の本発明の分析前処理器具を示す図。

【図4】図1の分析前処理器具を用いて、疎水性表面の微量不純物を液滴中の捕集する方法を説明する図。

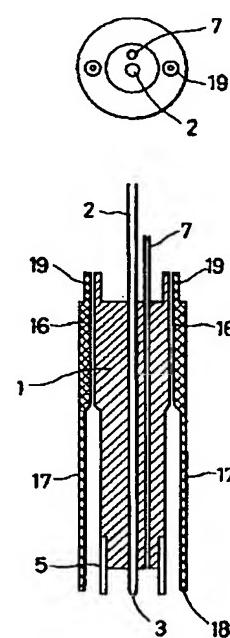
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

